



TITLE:

## 2.金属水素化物のPCT曲線測定用装置の製作及びその測定(上智大学理工学研究科,修士論文題目・アブストラクト(1985年度)その1)

AUTHOR(S):

中埜, 幸宏

---

CITATION:

中埜, 幸宏. 2.金属水素化物のPCT曲線測定用装置の製作及びその測定(上智大学理工学研究科,修士論文題目・アブストラクト(1985年度)その1). 物性研究 1986, 46(4): 618-620

ISSUE DATE:

1986-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92123>

RIGHT:

参 考 文 献

M. Eminayan, "Optical Measurement of Free-Electron polarization" Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 1171.

D. T. Pierce, "Absorbed current electron spin polarization detector" Rev. Sci. Instrum **52**(10) (1981) 1437.

## 2. 金属水素化物の PCT 曲線測定用装置の製作及びその測定

中 埜 幸 宏

### 〔序〕

多くの金属は、適当な温度・圧力下で水素ガスと反応して金属水素化物を生成する。金属水素化物は、水素貯蔵や蓄熱材料としての応用が期待され、研究が進められている。当研究室では、金属水素化物の物性の研究を行うために、金属水素化物の PCT 曲線測定用装置を製作し、実際に PCT 曲線を測定した。

### 〔装置〕

図 1 に製作した装置の概略図を示す。点線で囲まれた部分が外系容器で、バルブ b をはさんで反応容器がついている。本実験装置の特色としては、絶対圧計だけでなく、差圧計も用いていることで、より精度の高い測定が行える。真空ポンプは、ロータリーとディフュージョンを用い、 $5 \times 10^{-6}$  torr まで引けるようにしてある。

### 〔実験〕

実験は、真空を原点とする定容法で行った。本実験の前に、標準容器を用い、外系容積  $V_0$  を決定し、次に試料の入った反応容器の空間容積  $V_1$  を決定した。試料はレアメタリック社に注文し、合成された  $\text{LaNi}_5$  合金を 80 ~ 120 メッシュに砕いたものを用いた。次に  $200^\circ\text{C}$  で脱気し、水素を  $60 \text{ kg/cm}^2$  で導入し、活性化を行った。

PCT 曲線の測定は、真空ポンプで脱気した点を原点とし、まずバルブ b を閉じ、外系容器に水素を導入し、バルブ b を開け、平衡圧を測定し、またバルブ b を閉じ、外系容器に、より高压の水素を導入するということをくり返して行った。放出時は逆に外系容器の水素圧を低くして行った。このときの圧力、容積、試料重量、温度より PCT 曲線が求められる。

### 〔結果と考察〕

図 2, 図 3 に結果を示す。また図 4, 表 1 に結果と  $\text{LaNi}_5$  の文献値の比較を示す。表 1 の

生成熱，エントロピーは

$$\ln P(\text{プラトー圧}) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

より求めたものであり，ヒステリシスファクターは  $\ln(P_a/P_d)$  で定義される値である。ここで  $P_a$  は水素吸蔵時， $P_d$  は水素放出時のプラトー圧である。

図4，表1より，結果と文献値に大きな違いがあることが明らかである。この原因として，装置によるものと，試料によるものが考えられる。しかし，装置については，考えられる誤差が結果の違いに比べて小さいことから，原因は試料にあると考えられる。試料については，正確な組成が分かっていないのだが，図5や，Laの蒸気圧の低さより考えて，Laが少なくなっていると考えられる。そう考えると，プラトー圧の高さや，生成熱の低さが説明される。他の違いについても，主な原因は，組成のLaの少ない方へのずれだと考えられる。

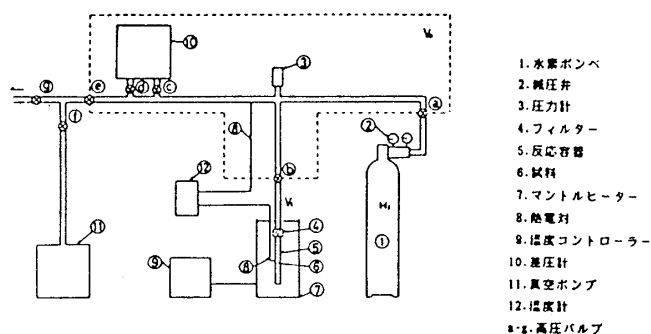


図1 実験装置

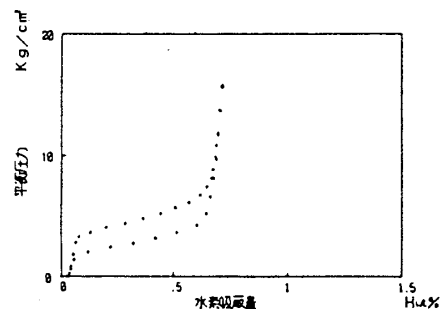


図2 21°CでのPCT曲線

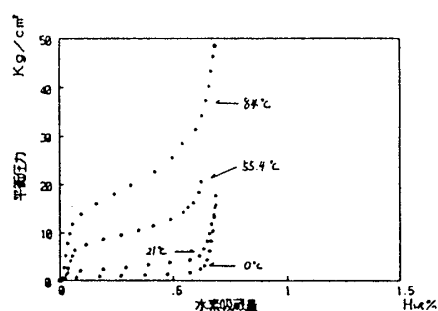


図3 放出PCT曲線の温度依存性

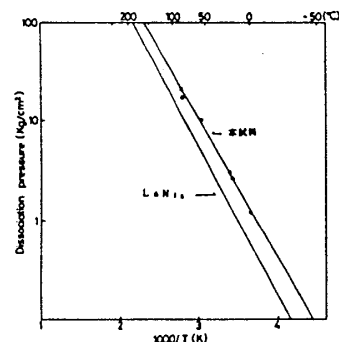


図4 解離圧の温度依存性

表1 結果と文献値の比較

	LaNi <sub>5</sub> 文献値	本実験
水素含有率 (wt%)	1.38	0.72
組成式	LaNi <sub>5</sub> H <sub>0</sub>	LaNi <sub>5</sub> H <sub>0.72</sub>
生成熱 $\Delta H$ (kJ/mol H <sub>2</sub> )	-7.2	-8.3
エントロピー $\Delta S$ (J/mol H <sub>2</sub> K)	-26.0	-23.6
ヒステリシスファクター	0.19	0.48

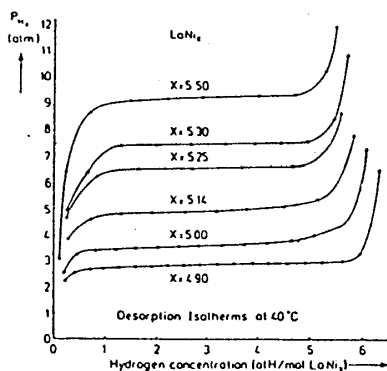


図5 40℃での  $\text{LaNi}_x$  での PCT 曲線  
H. H. VANMÄL et al.  
J. Less-Common Met. 29, 203 (1972)

### 3. アルカリ金属グラファイト層間化合物の水素吸収による電子的性質の変化

佐藤 静 司

#### <序>

第2ステージのアルカリ金属グラファイト層間化合物  $\text{C}_{24}\text{M}$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) は、液体窒素温度領域で水素を分子のまま可逆的に吸着し、 $\text{C}_{24}\text{M}(\text{H}_2/\text{D}_2)_2$  という飽和化合物になる。吸着は、 $\text{C}_{24}\text{K}$  に比べると  $\text{C}_{24}\text{Rb}$ ,  $\text{C}_{24}\text{Cs}$  のほうが、また、軽水素よりは重水素のほうが容易におこり、より低圧で飽和するという特徴を持つ。

当研究室でおこなわれた  $\text{C}_{24}\text{K}$ ,  $\text{C}_{24}\text{Cs}$  に対する ESR・電導特性などの測定によると、水素吸収により伝導電子が減少し、この減少量は軽水素に比べ重水素のほうが多いという同位体効果を示すことがわかった。そこで、私は、試料を  $\text{C}_{24}\text{Rb}$  にかえ、電気抵抗, Hall効果, 横磁気抵抗効果を測定し、 $\text{C}_{24}\text{Rb}$  における水素吸収による物性変化を研究した。

#### <実験>

図1に試料ケースとガス溜めを示す。試料は、図のように六本の枝が出た形に加工された HOPG から二段炉法により合成した。試料の枝には、合成前に白金ペーストにより白金線をつけ、外部のリード線を接続し、合成後そのまま測定できるようにした。

電気抵抗, Hall 効果, 横磁気抵抗効果は、一般に用いられる直流四端子法を用い、抵抗値はデジタルマイクロオームメーター, Hall 電圧は電位差計により測定した。用いた磁場の大きさは 1.45 T で、電流に垂直, c 軸に平行にかけた。各測定は一定温度でおこなったが、電